Über Synthesen ringförmiger Verbindungen mittelst Dipropylmalonylchlorid und Succinylchlorid.

Von der

K. Technischen Hochschule in München

zur Erlangung

der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD. LAND. RAT. BIBL.

Eingereicht von

Max Rothschild

Diplom-Ingenieur aus Hörstein.

Tag der mündlichen Prüfung: 3. August 1909.

Referent: Prof. Dr. Lipp. Korreferent: Prof. Dr. Muthmann.

1909.

Druck und Verlag von August Lax in Hildesheim.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Theoretischer Teil.

Als Wislicenus[1]) im Jahre 1888 Phtalsäureester, Essigester und Natrium aufeinander einwirken ließ, erwartete er bei Anwendung äquivalenter Mengen der Reagentien die Natriumverbindung des Benzoylessig-o-carbonsäurediäthylesters

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,OC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} H\,H \\ H\,C-COOC_2H_5 \end{matrix} + Na\,OC_2H_5 =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COCHNaCOOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,C_2H_5OH$$

Die entstandene Natriumverbindung war jedoch anders zusammengesetzt und gab beim Behandeln mit Säuren einen gelben, krystallinischen Körper $C_{12}H_{10}O_4$, der sich von dem erwarteten Ester der Benzoylessig-o-carbonsäure $C_{14}H_{16}O_5$ durch einen Mindergehalt von einem Molekül Alkohol unterschied. Wislicenus hat nun gezeigt, daß die entstandene Verbindung die Konstitution

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > CNaCOOC_2H_5$$

hat. Ihre Bildungsweise läßt sich durch die Annahme erklären, daß aus dem intermediär entstandenem Natriumbenzoylessig-o-carbonsäureester noch einmal Alkohol austritt:

---

[1]) Ann. d. Chem. 246, 347.
[2]) Ann. d. Chem. 252, 72.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COCHNaCOOC_2H_5\\ CO\,OC_2H_5\end{matrix} =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>CNaCOOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure gelangte Wislicenus zu einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_9H_6O_2$, welcher er die Konstitutionsformel

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>CH_2$$

zuschrieb.

Diese Verbindung, Diketohydrinden, nach der Genfer Nomenklatur Indandion genannt, gibt nachstehende Derivate, die die angenommene Konstitution beweisen, z. B.

$$C_6H_4<\begin{matrix}C=N.NHC_6H_5\\ CO\end{matrix}>CH_2$$

Monophenylhydrazonderivat.

$$C_6H_4<\begin{matrix}C=N.NHC_6H_5\\ C=N.NHC_6H_5\end{matrix}>CH_2$$

Diphenylhydrazonderivat.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>CBr_2$$

Dibromderivat.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C=NOH$$

Isonitrosoderivat.

Die entstandenen Produkte stehen somit vollkommen im Einklange mit den Voraussetzungen, welche bei Anwesenheit der Gruppe — $CO.CH_2.CO$ — gemacht werden können.

Nach derselben Methode, nämlich ausgehend von dem Natriumsalz, das durch Kondensation des Phtalsäureesters mit Propionsäureester erhältlich ist, gewann Wislicenus das Methyldiketohydrinden oder Methylindandion.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>CH.CH_3.$$

Aus dem Natriumsalz dieses Körpers erhielt er durch Einwirkung von Jodmethyl das Dimethyldiketohydrinden

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Auf anderem Wege sind Gabriel und Neumann[1]) zum Indandion und zu Derivaten desselben gelangt. Sie machten nämlich die Beobachtung, daß Phtalidderivate z. B. die Phtalylessigsäure[2])

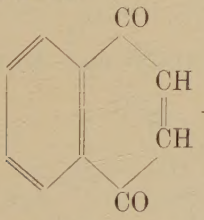
$$C_6H_4<\begin{matrix}C=CHCO_2H\\CO\end{matrix}>O,$$

welche aus Phtalsäureanhydrid und Essigsäure gewonnen werden kann, sich mittelst Natriummethylat in Indandionderivate, im vorliegenden Falle also zu Indandioncarbonsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH.COOH$$

umlagern lassen, welche leicht Kohlensäure abspalten. Auf diesem Wege sind verschiedene Indandione hergestellt und durch Derivate näher charakterisiert worden.

Die Herstellung von Indandionderivaten ist auch noch andern Forschern gelungen. So erhielt Schmidt[3]) durch Einwirkung von flüssiger, salpetriger Säure auf α-Naphtochinon eine granatrote Verbindung, die das Nitrosit des Diketohydrindens

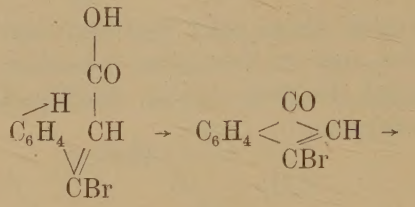


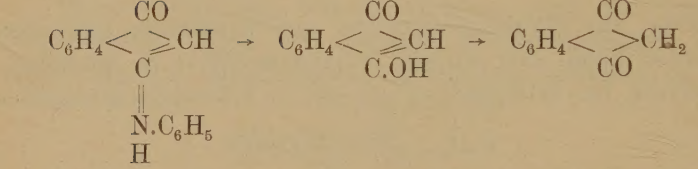
$\rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C.N_2O_3$

repräsentiert, welches leicht in das Indandion überzuführen war. Die Reaktion ist ein treffliches Beispiel für die Umwandlung eines sechsgliedrigen Ringes in einen fünfgliedrigen unter Bildung eines Indandionderivates.

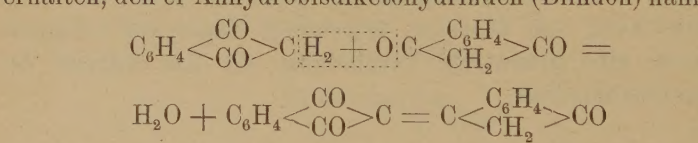
[1]) B. 26, 951.
[2]) B. 10, 1553.
[3]) B. 33, 543.

Ferner gelangte Schloßberg[1]), ausgehend von der Bromallozimmtsäure, über das Bromindon und das daraus gewonnene Anilid nach folgendem Schema zu Diketohydrinden

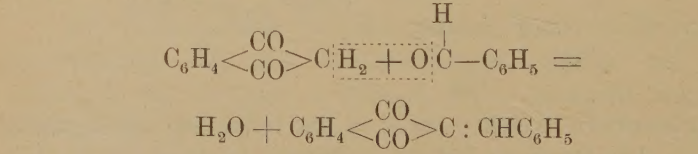




Die Indandione und ihre Derivate sind die Muttersubstanzen einer Reihe interessanter Verbindungen. Schon Wislicenus[2]) hat durch Kondensation zweier Moleküle Diketohydrinden unter Austritt von Wasser einen Körper erhalten, den er Anhydrobisdiketohydrinden (Biindon) nannte.

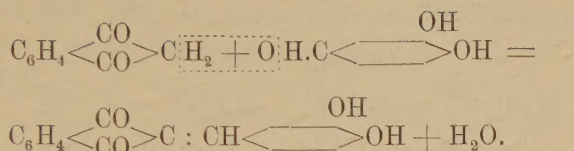


Analog dem von Wislicenus und Kötzle[3]) entdecktem Benzalindandion

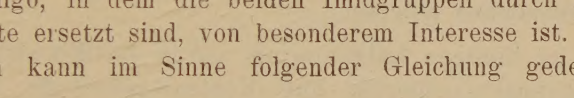


gelangte v. Kostanecki[4]) durch Kondensation von Protocatechualdehyd und Indandion nach folgender Gleichung

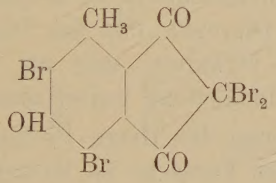
[1]) B. 33, 2425.
[2]) An. 252, 79.
[3]) An. 252, 72.
[4]) B. 30, 1184.



zu dem Dioxybenzalindandion, einer Verbindung, die als Beizenfarbstoff besondere Beachtung verdient. Überhaupt scheint die Ketohydrindengruppe eine gewisse Rolle in der Farbstoffchemie zu spielen. So hat V. Kaufmann[1]) bei der Einwirkung von Natrium auf Dibromketohydrinden einen roten Körper erhalten, der wegen seiner Analogie zum Indigo, in dem die beiden Imidgruppen durch Karbonylreste ersetzt sind, von besonderem Interesse ist. Die Reaktion kann im Sinne folgender Gleichung gedeutet werden:



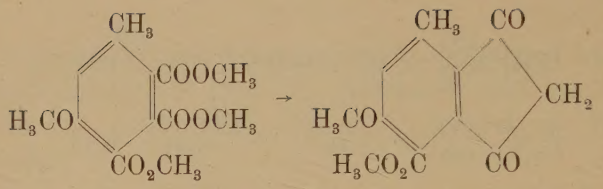
Auch für die Konstitutionsaufklärung von in der Natur vorkommenden Farbstoffen erwiesen sich Diketohydrindenderivate von Wichtigkeit. v. Miller und Rhode[2]) fassen das α-Bromcarmin als ein Indandionderivat von folgender Konstitution auf:



Dies gab Veranlassung die Wislicenussche Diketohydrindensynthese auf die Cochenillesäure zu übertragen. Dabei erhielt Landau[3]) ausgehend von Cochenillesäuretetramethylester folgende Verbindung:

---

[1]) B. 30, 383.
[2]) B. 26, 2647.
[3]) B. 33, 2446.



Im Vorhergehenden ist versucht worden einen kurzen Überblick über Synthesen des Indandions und seiner Derivate zu geben und die verschiedenen Richtungen anzudeuten, nach welchen das Gebiet bearbeitet worden ist. Obzwar ziemlich ausgedehnt, bezieht sich unsere Kenntnis dieser Körperklasse blos auf Substanzen, welche sich vom Benzindandion ableiten.

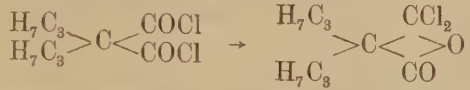
Im hiesigen Laboratorium ist in der Einwirkung des Diäthylmalonylchlorids auf Kohlenwasserstoffe verschiedenster Ringsysteme bei Gegenwart von Aluminiumchlorid eine Methode aufgefunden worden, welche in ihrer allgemeinen Anwendbarkeit nicht blos erlaubt Abkömmlinge des einfachsten Indandions herzustellen, sondern auch geeignet ist, die Synthese der sich von höheren Kohlenwasserstoffen ableitenden Indandione durchzuführen.

Es erschien nun von Interesse auch die Einwirkung von Dipropylmalonylchlorid auf Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu studieren, teils um festzustellen, ob das Dipropyl- und das Diäthylmalonylchlorid sich ganz analog verhalten, teils um die Kenntnisse auf dem Gebiete der Indandione weiter auszubauen.

Auf Veranlassung des Herrn Professors Freund habe ich es unternommen Versuche im letztgenannten Sinne anzustellen, indem ich Dipropylmalonylchlorid mit Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensierte. In der Tat gelangte ich bei der Mehrzahl der Beispiele zu geschlossenen Ringsystemen, die sich als Indandionderivate erwiesen.

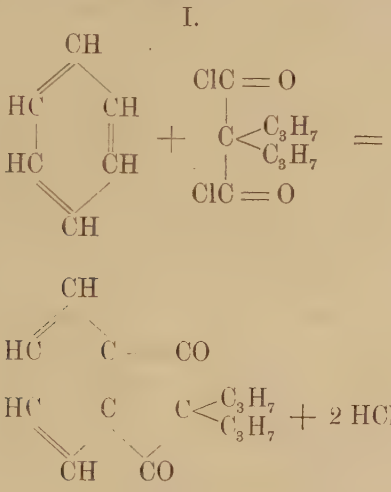
Die Kondensation von Dipropylmalonylchlorid mit dem einfachsten, aromatischem Kohlenwasserstoff, dem Benzol,

ließ theoretisch, wenn die Möglichkeit des Auftretens zweier tautomerer Formen des Säurechlorids

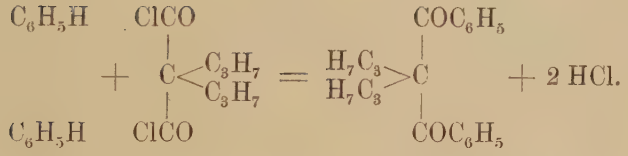


ins Auge gefaßt wurde, den Verlauf der Reaktion nach folgenden 3 Gleichungen erwarten, welche zu 3 verschiedenen Stoffen führen mußten:

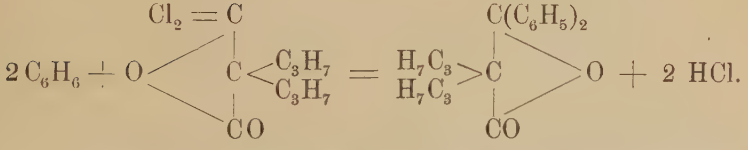
I.



II.



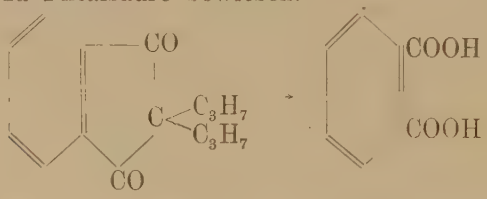
III.



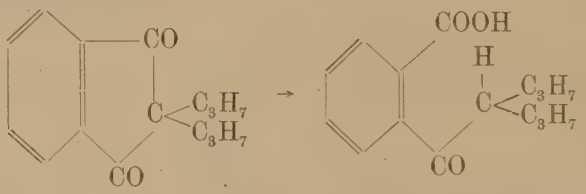
Tatsächlich ließen sich aber nur zwei Verbindungen, die gleichzeitig nebeneinander entstanden, fassen. Von

der einen, ein Öl, von der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_2$ konnte ich zeigen, daß ihr die Formel des Dipropylindandions zukommt. Bei der anderen Verbindung, einem festen Körper, vom Schmelzpunkte 106—107° und der Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_2$ konnte dagegen nicht festgestellt werden, ob demselben die symmetrische oder unsymmetrische Formel zukommt.

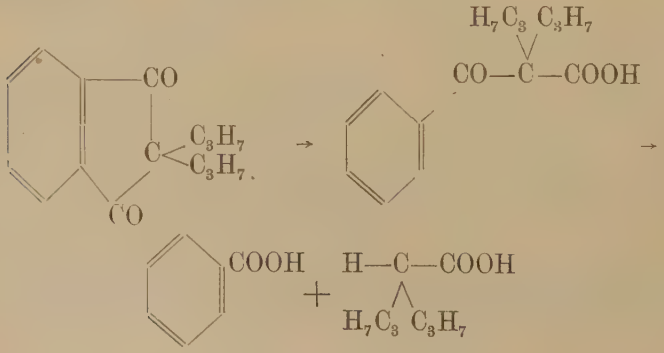
Die Konstituierung des Öles wurde durch Oxydation desselben zu Phtalsäure bewiesen.



Versuche, durch Erhitzen mit Alkali eine Spaltung in folgendem Sinne

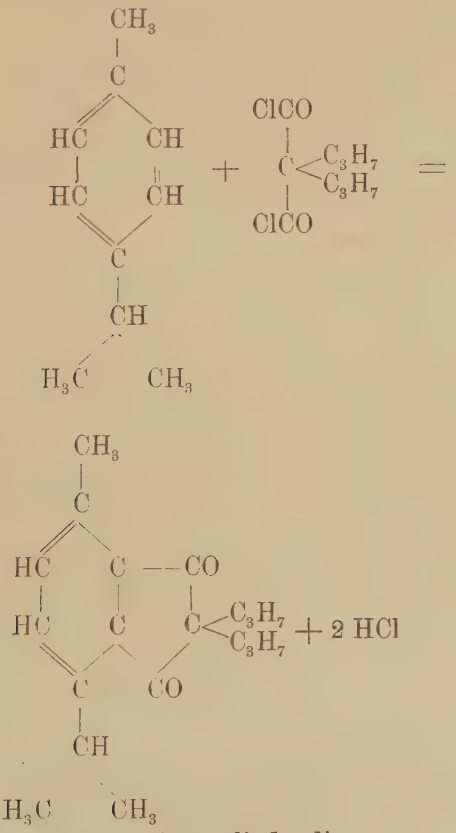


herbeizuführen, um dadurch die Konstitution des öligen Körpers weiter zu stützen, ergaben nicht das erhoffte Resultat. Es wurde vielmehr Benzoësäure erhalten, sodaß anzunehmen ist, daß die Reaktion folgendermaßen verlaufen ist.



Ein direkter Nachweis der beiden Ketogruppen gelang trotz wiederholter Versuche nicht. Die beiden Dipropylgruppen mögen sterisch hindernd wirken.

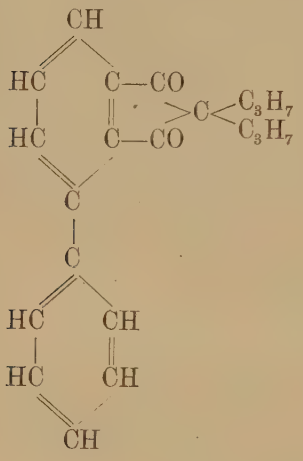
Die Kondensationen wurden weiter mit substituierten Benzolen dem Methylisopropylbenzol (Cymol) und Phenylbenzol (Diphenyl) fortgesetzt. In beiden Fällen ließ sich nur je ein Reaktionsprodukt in analysierbarer Form isolieren. Die bei der Anwendung von Cymol erhaltene Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{26}O_2$ und man wird nicht fehlgehen, wenn man den Reaktionsverlauf in folgender Weise interpretiert:



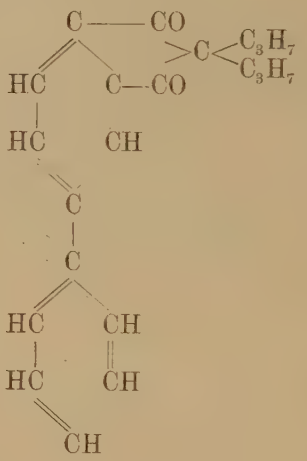
Cymoldipropylindandion.

Mit Diphenyl entstand ein Körper von der Zusammensetzung $C_{21}H_{22}O_2$, für welchen folgende 3 Formeln

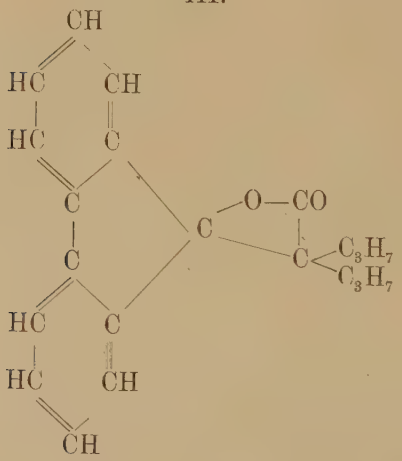
I.



II.



III.



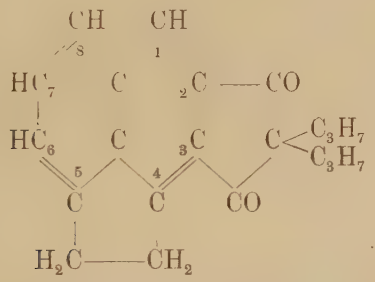
in Frage kommen, zwischen denen eine Entscheidung nicht getroffen werden konnte.

Während die Kondensation von 1 Mol. Diäthylmalonylchlorid mit 1 Mol. Naphthalin, entsprechend der Theorie, welche 3 verschiedene Körper voraussieht, auch 3 ver-

schiedene Produkte lieferte[1]), konnte ich mit Dipropylmalonylchlorid keine Derivate dieses Kohlenwasserstoffs in analysierbarer Form herstellen.

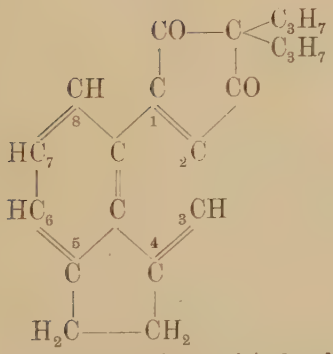
Wohl aber führt die Kondensation mit Acenaphten wie in der Äthylreihe[1]) auch hier mit dem Dipropylmalonylchlorid zu zwei herrlich krystallisierenden Produkten von der Zusammensetzung $C_{21}H_{22}O_2$. Theoretisch sind drei verschiedene Formeln vorauszusehen. Den beiden isolierten Stoffen ist vermutlich die Konstitution I. und II.

I.



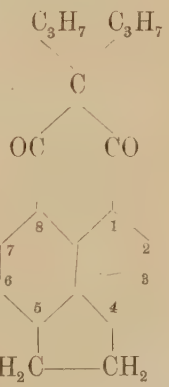
2,3-Acenapht-dipropyl-indandion.

II.



1,2-Acenapht-dipropyl-indandion.

III.



1.8-Acenapht-dipropyl-indandion.

[1]) Privatmitteilung Freunds.

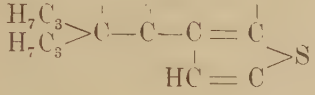
zuzuschreiben, da sie beide durch Alkali aufspaltbar waren, während nach den in der Äthylreihe gemachten Erfahrungen ein Körper mit den veränderten Ringverhältnissen der Formel III dieses Verhalten nicht zeigen würde. Die entsprechenden Diäthylderivate[1]) sind auch der Oxydation mit Chromsäure unterworfen worden, wobei sie eine große Empfindlichkeit gegen dieses Agenz bewiesen, aus welchem geschlossen werden kann, daß die Gruppe CH_2—CH_2 jedenfalls erhalten geblieben ist, wie überhaupt die Aluminiumchloridsynthese vor allem in die aromatischen Kerne und nicht in die aliphatischen Gruppen —CH_2—CH_2— eingreift.

Vermutlich entsprechen den von mir aufgefundenen Acenaphten-dipropyl-indandionen die analogen Formelverhältnisse. Welche der beiden Formeln I. und II. dem höherschmelzenden (154°) und dem niederschmelzenden (126°) zuzuschreiben ist, hat sich nicht entscheiden lassen. Bei der Spaltung mit Alkali ist nur die vom Indandion Smp. 154° sich ableitende Säure gut zugänglich. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_3$, ist also durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser entstanden. Es hat sich nicht ermitteln lassen, welche von den vielen theoretisch möglichen Formeln dieser Säure zuzuschreiben ist, sie wäre mit dem Namen Acenapht-indandionsäure zu bezeichnen. Der Reaktion wurden ferner Phenanthren, Reten und Anthracen unterworfen. Vom Phenanthren konnte ein analysierbares Produkt nicht gefaßt werden. Das Reten sowohl, als auch das Anthracen lieferten amorphe Produkte, von denen das analysierte Kondensationsprodukt mit Anthracen auf ein Anthracendipropylindandion hinzuweisen scheint.

Die Reaktion, die sich, wie gezeigt, auf verschiedene Kohlenwasserstoffe mit Erfolg hat anwenden lassen, wurde nun auch auf ein heterocyklisches, schwefelhaltiges System auszudehnen versucht. Das Dipropylmalonylchlorid lieferte aber bei dieser Kondensation nicht das zu erwartende Thiophendipropylindandion,

[1]) Privatmitteilung Freunds.

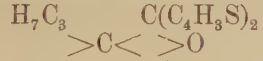
sondern es entstanden zwei Derivate, von denen das eine von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}OS$ jedenfalls die Konstitution

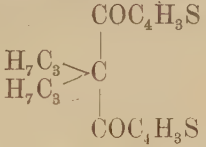


besitzt.

Wenn man den Rest $—CO.C_4H_3S$ als „Thiophenoyl“ bezeichnet, dann ist die neue Verbindung mit dem Namen Dipropyl-thiophenoyl-methan zu belegen.

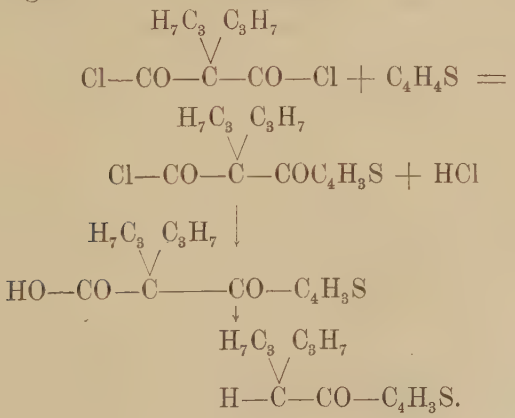
Dem zweiten Derivat von der Zusammensetzung $C_{17}H_{20}S_2O_2$ schreibe ich von den zwei möglichen Formeln die symmetrische Formel II. zu, da das Dipropylmalonylchlorid meistens in der symmetrischen Form reagiert.

I. 

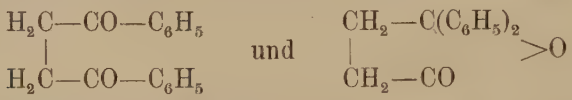
II. 

Dem Körper ist der Name Dipropyl-dithiophenoylmethan zu erteilen. Die Bildung des letzteren ist ohne weiteres verständlich.

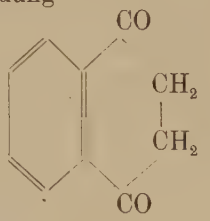
Das Derivat der Dipropylessigsäure entsteht jedenfalls nach folgendem Reaktionsschema:



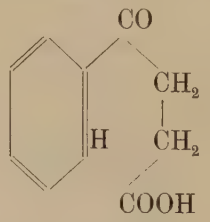
Hatte das Chlorid der Malonsäurereihe zur Synthese von Fünfringsubstanzen geführt, so war es von Interesse zu sehen, ob das entsprechende Chlorid der Bernsteinsäurereihe die entsprechenden 6 Ringe bilden würde. Obzwar das Verhalten von Succinylchlorid zu Benzol bereits von Auger[1]) untersucht worden war und dieser Forscher feststellen konnte, daß hiebei bei Anwendung eines Überschusses von Benzol 2 Produkte entstehen, nämlich



je nachdem das Säurechlorid in der symmetrischen oder unsymmetrischen Form reagiert, habe ich es trotzdem unternommen die Kondensationen unter veränderten Versuchsbedingungen zu wiederholen, in der Hoffnung bei Anwendung molekularer Mengen in Schwefelkohlenstofflösung zu der Verbindung



zu gelangen. Die Reaktion führte zu Produkten mit sauren Eigenschaften, dessen Analysen nicht ganz scharf auf die Formel $C_{10}H_{10}O_3$ stimmen. Wahrscheinlich liegt die nicht ganz reine Benzoylpropionsäure



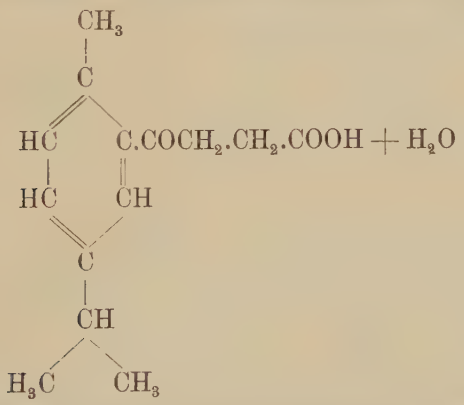
[1]) Bullet. de la Soc. chim. 49, 345.

vor, deren Schmelzpunkt bei 116°[1]) angegeben wird, während ich ihn etwas niedriger bei 103—105° fand. Die Einwirkung von Succinylchlorid ist außer von Auger auch schon von Noelting[2]) und später von Claus[3]) studiert worden. Noelting hat nach dieser Methode Produkte von laktonartigem Charakter erhalten, die er aber wegen zu geringer Ausbeute nicht näher untersuchte. Ebenso verliefen die Versuche von Claus ergebnislos, dagegen gelang es ihm bei Anwendung von Metaxylol ziemlich glatt zum

$$\begin{array}{l} H_2C—COC_6H_3(CH_3)_2 \\ | \\ H_2C—COC_6H_3(CH_3)_2 \end{array}$$

Dimetaxylol-äthylendiketon zu gelangen.

In der Hoffnung, daß vielleicht 1 Mol. Succinylchlorid und Cymol unter Ringschluß zusammentreten werden, habe ich die Einwirkung dieser Stoffe studiert, dabei aber einen Körper von sauren Eigenschaften und der Zusammensetzung $C_{14}H_{20}O_4$ erhalten. Der Körper enthält 1 Mol. Wasser mehr als die Cymoylpropionsäure verlangt:



Schließlich habe ich noch Succinylchlorid auf Diphenyl reagieren lassen und dabei zwei Stoffe mit sauren Eigen-

---

[1]) Beilstein 2, 1657.
[2]) B. 19, 147.
[3]) B. 20, 1375.

schaften gewonnen, welche beide analysiert wurden. Da beide Stoffe nicht in den krystallisierten Zustand gebracht werden konnten, so sind die aus den Analysen erhaltenen Werte nur mit Vorbehalt aufzunehmen.

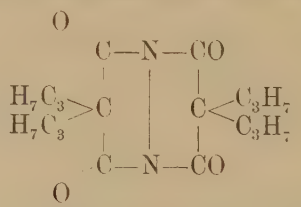
Mit Naphtalin sowohl, als auch mit Thiophen ergab Succinylchlorid schmierige, nicht näher untersuchte Produkte.

Die ohne positive Resultate verlaufenen Kondensationen sind insofern doch von Interesse, als die früher gemachten Erfahrungen, daß die Neigung zur Bildung von Fünfringen eine weit größere ist, als die von Sechsringen — eine Tatsache, die aus Bayers Spannungstheorie unmittelbar hervorgeht — wiederum bestätigt werden.

Mit dem Dipropylmalonylchlorid wurde noch eine Anzahl von Versuchen angestellt, welche, da sie in keiner direkten Beziehung zu den ringförmigen Diketonen stehen, hier am Schlusse Erwähnung finden mögen.

Bei der Einwirkung von Dipropylmalonylchlorid auf Benzalsemikarbazon gelangte ich zu einer gut krystallisierenden Verbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_{28}N_2O_4$.

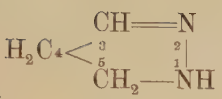
Das eingehende Studium der entsprechenden Verbindung der Äthylreihe hat gezeigt, daß derselben die Formel



zuzuschreiben ist, das Karbazon also lediglich als Hydrazin gewirkt hat. Durch Alkali konnte der Körper hydrolytisch unter Bildung einer Säure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{30}O_5N_2$ aufgespalten werden.

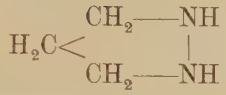
Inbezug auf die Bezeichnung dieser Verbindung könnte man vom Pyrazolin

I.



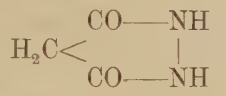
resp. vom Pyrazolidin

II.



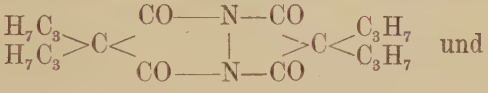
ausgehend, eine Verbindung

III.

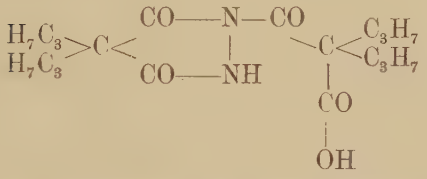


als Pyrazolidon bezeichnen.

Für die im vorliegenden Falle erhaltenen Körper



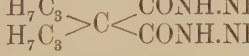
und



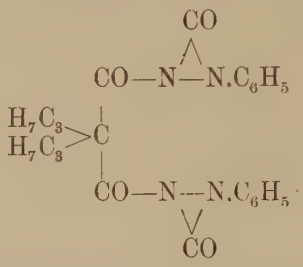
möchte ich die Benennung 1,2-Dipropylmalonyl-3,5-diketo-4-dipropyl-pyrazolidon- resp. 3,5-diketo-4-dipropyl-pyrazolidon-1-dipropylmalonylsäure in Vorschlag bringen.

Ich habe ferner Acetamid mit Dipropylmalonylchlorid in Reaktion gebracht, wobei nichts anderes als das Chlorhydrat des Acetamids $(CH_3CONH_2)_2.HCl$ isoliert werden konnte.

Zum Schluß habe ich das noch nicht beschriebene Phenylhydrazid der Dipropylmalonsäure hergestellt



und der Einwirkung von Phosgen unterworfen. Es zeigte sich, daß hierbei glatt das Biazolon von der Zusammensetzung $C_{23}H_{24}O_4N_4$ und der Konstitution



entsteht, in analoger Weise wie auch andere Hydrazide nach den Beobachtungen Freunds[1]) und seinen Mitarbeitern, reagieren.

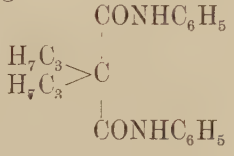
[1]) B. 21, 1240.

Experimenteller Teil.

Das für die Versuche verwendete Dipropylmalonylchlorid war von der Firma E. Merck in Darmstadt bezogen und siedete den Angaben von Fischer und Dilthey[1]) entsprechend bei 221—223°.

Einwirkung von Dipropylmalonylchlorid auf Anilin.

Zur Charakterisierung kleiner Mengen des öligen Dipropylmalonylchlorids eignet sich das Anilid, welches glatt beim Zusammenbringen mit Anilin in alkoholischer Verdünnung entsteht. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Krystallbrei ab, der mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert schöne, weiße, seidenglänzende Krystalle vom Schmelzpunkte 168—168,5° ergibt. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheinen dieselben als langgestreckte Säulen, die bündelartig vereinigt sind; in Wasser ist der Körper unlöslich. Die Analyse ergab, daß das Anilid von der Zusammensetzung



vorlag.

0,245 g Substanz lieferten 16,9 ccm N bei 18° und 762 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{21}H_{26}O_2N_2$:	Gefunden:
N = 8,30%	7,99%

[1]) B. 35, 855.

Kondensation von Dipropylmalonylchlorid mit Benzol.

Zu einer Lösung von 60 g Dipropylmalonylchlorid in 75 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 20,8 g Benzol (molekulare Mengen) gefügt, ohne daß Reaktion eintrat. Dies Gemisch wurde zu 60 g Aluminiumchlorid, welches sich in einem mit Rückflußkühler versehenem Literkolben befand, portionsweise hinzugefügt. Unter Braunfärbung und Salzsäureentwicklung trat sofort eine sehr lebhafte Reaktion ein. Nach circa 15stündigem Stehen war der Kolbeninhalt zu einer festen Masse erstarrt. Letztere wurde mit Eis und Eiswasser zersetzt, eine Operation, die unter heftigem Aufsieden und unter Gelbfärbung des Kolbeninhaltes vor sich ging. Durch letzteren wurde hierauf ein Wasserdampfstrom durchgeschickt, wobei Schwefelkohlenstoff und etwas nicht in Reaktion getretenes Dipropylmalonylchlorid überging. Bei Fortsetzung der Wasserdampfdestillation trat eine Trübung im Destillate auf, herrührend von einem ziemlich schwer flüchtigen, hellgelben, öligen Produkte, welches mit A. bezeichnet werden soll. Erst nach 10stündiger Dauer der Destillation schien letzteres vollständig übergetrieben zu sein. Im Kolben verblieb ein schwerer, öliger Rückstand (B.).

Untersuchung des mit Wasserdampf flüchtigen Reaktionsproduktes A.

Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Der Äther wurde hierauf abdestilliert.[1]) Das restierende ölige Produkt wurde mit Hilfe der Brühlschen Vorlage im Vakuum bei 14 mm Druck fraktioniert. Bei 100—165° begann ein hellgelbes Öl zu destillieren, dessen Hauptmenge bei 168—172° siedete, während die letzten

[1]) Als sehr zweckmäßig erwies sich hier, wie bei den später zu beschreibenden Kondensationen die letzten Reste des Lösungsmittels durch Erhitzen mit freier Flamme zu vertreiben, da die von der dicken Ölmasse hartnäckig zurückgehaltenen letzten Reste Äther bei Beginn der Vakuumdestillation starkes Schäumen und Übersteigen verursachen.

Reste bei 172—177° übergingen. Zur Elementaranalyse schien die bei 168—172° erhaltene Fraktion am geeignetsten, da letztere sich als vollkommen halogenfrei erwies. Die Analyse weist darauf hin, daß das Dipropylindandion vorliegt.

I. 0,1088 g Substanz gaben 0,3124 g CO_2 und 0,0802 g H_2O.
II. 0,1463 g „ „ 0,4174 g CO_2 „ 0,1071 g H_2O.

Berechnet für das Dipropylindandion $C_{15}H_{18}O_2$:		Gefunden: I.	II.
C =	78,21%	78,30%	77,78%
H =	7,87%	8,18%	8,13%

Die Dichtbestimmung des Öles ergab folgende Werte

$$D = \frac{P}{v} = \frac{0,8853}{0,8520} = 1,0390.$$

Untersuchung des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Rückstandes B.

Der im Kolben verbleibende dunkelbraune, harzige Rückstand wurde in Äther aufgenommen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, der Äther wieder abdestilliert, und das restierende harzige Produkt bei 20 mm Druck im Vakuum destilliert. Das Destillat wurde in 5 gesonderten Fraktionen aufgefangen:

I. 208—218°
II. 218—225°
III. 225—235°
IV. 235—245°
V. 245—255°.

Da sich selbst nach monatelangem Stehen bei den erhaltenen Fraktionen keinerlei Anzeichen einer Krystallisation bemerkbar machten, wurden die Fraktionen III, IV, V, welche zusammen die Hauptmenge ausmachten, vereinigt und nochmals bei 23 mm Druck destilliert. Die Destillation begann bei 178° und wurde bei 228° unterbrochen. Von 10 zu 10° wurde die Vorlage gewechselt. Die Hauptfraktion siedete bei 188—198°. Die erhaltenen,

hellgelben Öle wurden wieder stehen gelassen, wobei Fraktion 208—218° schon nach 8 Tagen die ersten Anzeichen einer Krystallisation zeigte, die sich allmählich in Form von büschelförmig verwachsenen Nadeln durch die ganze Masse erstreckte. Bei Einimpfen der anderen Fraktionen mit dem erstarrten Produkt zeigte sich, daß nur die 3 letzten Fraktionen auf diese Weise zur Krystallisation gebracht werden konnten. Die erhaltenen Produkte wurden zur Entfernung des anhaftenden Öles mit Methylalkohol in der Kälte digeriert und so weiße Krystalle erhalten, die sich, unter dem Mikroskop betrachtet, als spießige, zu sternförmigen Gebilden vereinigte Nadeln erwiesen. Der Schmelzpunkt der Substanz, die nicht weiter gereinigt werden mußte, lag bei 106—107°. Die Analyse des im Vakuum getrockneten Körpers ließ erkennen, daß ein Dipropyldibenzoylmethan von der Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_2$ vorlag.

0,0883 g Substanz gaben 0,2638 g CO_2 und 0,0639 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{24}O_2$:	Gefunden:
C = 81,75%	81,47%
H = 7,85%	8,04%

Der Körper ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, Aceton, Ligroin, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser.

Oxydation des Dipropylindandions mit Salpetersäure.

1 g des Öles wurde mit 3 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser während 7 Stunden auf 130 bis 140° im Bombenrohr erhitzt. Der Rohrinhalt, bestehend aus einer grünlichen Flüssigkeit, in welcher ölige Tropfen suspendiert waren, wurde ausgeschüttet und schied beim Stehen ein weißes, festes Produkt aus, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser bei 184—185° schmolz. Durch Sublimation ging dieses aus unreiner Phtalsäure bestehende Produkt in reines bei 128° schmelzendes Phtalsäureanhydrid über. Dasselbe gab die Fluoreszeinreaktion.

Spaltung des Dipropylindandion mit Kali.

Eine Probe des Öles wurde mit starkem, wässrigem Kali (1 : 1) im Reagensglas erhitzt. Nach kurzer Zeit trat unter Geknatter die Abscheidung eines festen Klumpens ein. Derselbe wurde mit warmem Wasser digeriert, die wässerige Lösung abfiltriert und zu dem Filtrate einige Tropfen Salzsäure zugesetzt. Sofort entstand ein weißer Niederschlag, der abfiltriert und auf Ton gebracht wurde. Das Produkt, wiederholt aus Wasser umkristallisiert, zeigte schließlich den Schmelzpunkt, vorher etwas sinternd bei 120—121° und erwies sich als Benzoesäure.

Versuch zur Herstellung des Oxims.

Zu 2 g des Öles wurde eine Lösung von 4 g Hydroxylaminchlorhydrat, wenig Wasser und 9 g Stangenkali gelöst in etwas Wasser gefügt und die Mischung 5—6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, wobei ein Teil des Öles unter Gelbfärbung in Lösung ging. Nach dem Abfiltrieren des ungelöst gebliebenen Öles wurde das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Doch ließ sich kein Oxim isolieren. Der Versuch wurde mehrfach modifiziert, aber stets ohne Erfolg.

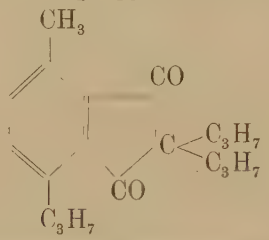
Kondensation von Dipropylmalonylchlorid mit Cymol.

20 g Cymol und 32,5 g Dipropylmalonylchlorid wurden in 75 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Diese Lösung wurde in der schon bei der vorangehenden Kondensation beschriebenen Art in einen Kolben zu 32,5 g Aluminiumchlorid allmählich eingeschüttet. Die nach kurzer Zeit eintretende sehr heftige Reaktion war von einer Rotbraunfärbung des Kolbeninhaltes begleitet. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit Eis und Eiswasser zersetzt und dann Wasserdampf durch den Kolbeninhalt geblasen. Im Destillate war diesmal kein mit Wasserdampf flüchtiges Reaktionsprodukt vorhanden. Der im Kolben bleibende ölige Rückstand wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit

geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, und der Äther wieder abdestilliert. Das restierende zähflüssige Produkt wurde mit Hilfe der Brühlschen Vorlage im Vakuum bei 11 mm Druck fraktioniert. Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen: I. 178—182°
II. 182—188° (Hauptfrakt.)
III. 188—193°
IV. 193—198°.

Die so gewonnenen Produkte stellen ein klares, hellgelbes, aromatisch riechendes Öl dar.

Die Analysen der Fraktion II. ergaben die Werte für das erwartete Cymol-Dipropylindandion



I. 0,2166 g Substanz gaben 0,6322 g CO_2 und 0,1810 g H_2O.
II. 0,1822 g „ „ 0,5344 g CO_2 „ 0,1536 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{26}O_2$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 79,66%	79,58%	79,97%
H = 9,15%	9,28%	9,37%

Als ich nach circa 8 Tagen eine Dichtebestimmung des Öles vornehmen wollte, machte ich die etwas überraschende Beobachtung, daß die beiden Fraktionen III und IV bereits krystallinische Beschaffenheit angenommen hatten. Beim Impfen der andern Fraktionen begann auch hier Krystallbildung und nach dem Stehen über Nacht waren alle Fraktionen fest geworden. Die entstandenen Produkte wurden mit Methylalkohol in der Kälte verrieben. Der Krystallbrei wurde dann abgesaugt, auf Ton gebracht und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt war weiß mit einem Stich ins Grünliche und er-

schien unter dem Mikroskop als schöne, langgestreckte Nadeln, die den Schmelzpunkt 94,5° zeigten.

Ausbeute an erstarrtem Material 3,5 g.

Die Substanz wurde nun nach dem Trocknen im Vakuum zur Sicherheit nochmals analysiert.

0,2078 g Substanz gaben 0,6061 g CO_2 und 0,1670 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{26}O_2$:	Gefunden:
C = 79,66%	79,54%
H = 9,15%	8,93%

Die Substanz hat demnach die gleiche Zusammensetzung wie das schon analysierte Öl, welches — vielleicht wegen minimaler Verunreinigung — nicht alsbald erstarrt war. Der Körper ist schon in der Kälte leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol.

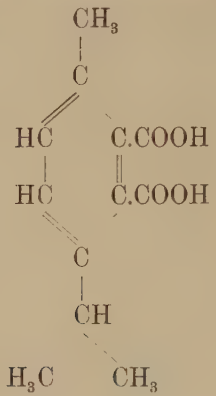
Oxydation von Cymol-Dipropylindandion.

1 g des Körpers wurde mit 3 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser 7—8 Stunden im Bombenrohr bei 80—100° erhitzt. Das entstandene, grünliche halbfeste Produkt wurde mit Wasser aus der Bombe herausgespült, das Wasser abfiltriert und der Rückstand auf Ton gebracht, wo er nach wenigen Tagen hart wurde. Die Masse wurde mit Ammoniak digeriert, der unlösliche Teil abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei ein flockiger Niederschlag ausfiel. Dieser wurde filtriert, auf Ton gebracht, wo er zu einer spröden, krystallinischen Masse vom Schmelzpunkte 66—68,5° erhärtete. Wegen zu geringer Ausbeute mußte auch bei Wiederholung des Versuches auf eine Analyse dieses Produktes verzichtet werden. Der entstandene Körper ist vielleicht mit der Methylisopropylbenzoësäure[1]) (Schmelzpunkt 63°) identisch.

Eine Probe des Materials wurde mit Resorcin im Reagensglase geschmolzen. Auf Zusatz von Natronlauge konnte kein Fluoreszein wahrgenommen werden, somit

[1]) Beilstein II, 1396.

liegt kein Derivat der Phtalsäure von der Formel:



vor, dessen Entstehung durch Oxydation erwartet werden konnte.

Kondensation von Dipropylmalonylchlorid mit Diphenyl.

17,1 g Diphenyl in 50 ccm Schwefelkohlenstoff und 25 g Dipropylmalonylchlorid (molekulare Mengen der Komponenten) wurde zu 25 g Aluminiumchlorid in oben erwähnter Weise portionsweise gefügt. Die außerordentlich heftig verlaufende Reaktion hatte eine Dunkelrotbraunfärbung des Kolbeninhaltes zur Folge. Nach circa 20 Stunden wurde der Kolbeninhalt mit Eiswasser zersetzt und circa 4 Stunden Wasserdampf durch den Kolbeninhalt geblasen, wobei nur Schwefelkohlenstoff und Diphenyl überging. Die im Kolben zurückbleibende Masse wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, der Äther in bekannter Weise vollkommen abdestilliert und das zurückbleibende, harzige Produkt in einem Kölbchen nach Anschütz einer Destillation bei 11 mm Druck unterworfen. Bei 235—245° ging die Hauptmenge, ein gelblich gefärbtes Öl über. Bei 255° war die Destillation vollkommen beendet. Im Kolben verblieb ein harziger Rückstand. Das Destillat zeigte schon in der Vorlage des Anschützkölbchens Ansatz zur Krystallisation. Das erhaltene Destillat wurde nun vorsichtig aus

der Vorlage des Kölbchens in ein tarriertes Becherglas geschmolzen. Ausbeute 4,5 g. Das so erhaltene, gelbe Produkt hatte schon nach 2tägigem Stehen feste, krystallinische Beschaffenheit angenommen. Aus Benzol umkrystallisiert und mit demselben Lösungsmittel gewaschen, stellte das Produkt einen weißen, unter dem Mikroskop betrachtet aus schönen, langgestreckten Nadeln bestehenden Körper dar, der bei 218° sinterte und bei 221,5° vollkommen durchgeschmolzen war. Die Elementaranalysen führten zu folgenden Ergebnissen.

I. 0,0797 g Substanz gaben 0,2420 g CO_2 und 0,0494 g H_2O.
II. 0,1202 g „ „ 0,3644 g CO_2 „ 0,0765 g H_2O.

Berechnet für ein phenyliertes Dipropylindandion $C_{21}H_{22}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 82,30%	82,79%	82,68%
H = 7,24%	6,89%	7,07%

Kondensation von Dipropylmalonylchlorid mit Naphtalin.

50 g Naphtalin in 75 ccm Schwefelkohlenstoff und 35 g Dipropylmalonylchlorid wurden zu 35 g Aluminiumchlorid in üblicher Weise gesetzt. Der weitere Kondensationsverlauf ist bis zur Vakuumdestillation analog der Kondensation mit Diphenyl, weshalb hier auf diese verwiesen sei. Bei der Vakuumdestillation im Anschützkölbchen, die bei 32 mm Druck ausgeführt wurde, ging die Hauptmenge, ein grün durchscheinendes Öl, bei 230—240° über. Die Destillation wurde bei 265° unterbrochen. Das aus der Vorlage des Kölbchens in ein Becherglas gegossene rotbraune Destillat blieb nach 2monatlichem Stehen unverändert und zeigte keinerlei Anzeichen zur Krystallisation. Die Vakuumdestillation wurde deshalb wiederholt. Die Hauptmenge ging diesmal bei 8 mm Druck und 220—225° über. Das erhaltene Produkt war wieder rotbraun gefärbt, nahm aber schon nach wenigen Tagen eine hellrote Farbe an und wurde etwas zähflüssig. Trotzdem blieben bisher alle angestellten Versuche aus der sirupösen Masse einen krystallisierten Körper herauszuarbeiten erfolglos.

Kondensation von Dipropylmalonylchlorid mit Acenaphten.

21,8 g Acenaphten gelöst in 70 ccm Schwefelkohlenstoff und 31,4 g Dipropylmalonylchlorid (molekulare Mengen) wurden zu 32 g Aluminiumchlorid hinzugegeben. Erst nach einiger Zeit konnte eine merkliche Reaktion wahrgenommen werden, die immer heftiger wurde und schließlich unter starker Salzsäureentwicklung einen stürmischen Verlauf nahm. Es trat Rotbraunfärbung des Kolbeninhaltes ein und nach dem Stehen über Nacht ließ sich ein teilweises Festwerden des Reaktionsproduktes feststellen. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser wurde Dampf durch das Reaktionsprodukt geblasen, wobei außer Schwefelkohlenstoff und etwas unverändertes Chlorid nichts weiter überging. Der im Kolben bleibende Rückstand wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand zeigte Neigung zum Erstarren. Hierauf wurde eine Vakuumdestillation im Kölbchen nach Anschütz vorgenommen. Bei 23,5° und 10 mm Druck gingen die ersten Tropfen eines grünlich gefärbten Destillates über. Die Hauptmenge siedete bei 250—255°. Die Temperatur stieg schließlich bis 265°. Das Destillat wurde schon in der Vorlage des Kölbchens fest.

Ausbeute: 19,5 g.

Das Produkt wurde in einer Mischung von Methylalkohol und absolutem Alkohol in der Siedehitze gelöst. Beim Erkalten schieden sich schöne, gelbe, wohlausgebildete Nadeln aus, die, wenn sie rechtzeitig abgesaugt wurden, nahezu vollständig getrennt werden konnten von einer zweiten, aus gelben Blättchen bestehenden Krystallisation, welche sich später abscheidet. Jede der beiden Krystallisationen wurde zur weiteren Reinigung nochmals aus Methylalkohol unter Zusatz von Äthylalkohol umkrystallisiert. Der zuerst ausgeschiedene Körper wird bei 153° C weich und schmilzt bei 154—154,5°. Der später ausgeschiedene Körper schmilzt glatt bei 126°.

Die gefundenen Analysenwerte zeigen, daß zwei isomere Körper von der Zusammensetzung $C_{21}H_{22}O_2$ vorliegen.

A. Analysen des Körpers vom Schmelzpunkte 154°.

I. 0,2610 g Substanz gaben 0,7836 g CO_2 u. 0,1744 g H_2O.
II. 0,2482 g „ „ 0,7455 g CO_2 u. 0,1629 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{22}O_2$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 82,30%	81,89%	81,91%
H = 7,24%	7,42%	7,29%

B. Analysen des Körpers vom Schmelzpunkt 126°.

I. 0,233 g Substanz gaben 0,7048 g CO_2 u. 0,1592 g H_2O.
II. 0,1924 g „ „ 0,5792 g CO_2 u. 0,1288 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{22}O_2$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 82,30%	82,49%	82,12%
H = 7,24%	7,59%	7,44%

Der Körper vom Schmelzpunkte 154,5 ist leicht löslich in einer Mischung von Benzol und Ligroïn, ferner löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Methylalkohol, leichter in Äthylalkohol. Der Körper vom Schmelzpunkte 126° ist leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Spaltung des Körpers vom Schmelzpunkte 154,5° zur Acenapht-indandionsäure.

Bei der Behandlung mit wässrigem Alkali bildete sich ein um 1 Molekül Wasser reicherer Körper von den Eigenschaften einer Säure. Dieselbe wird und zwar mit besserer Ausbeute gewonnen, wenn man die Substanz in Alkohol suspendiert und metallisches Natrium einträgt. Es tritt also hierbei keine Wasserstoffaufnahme, sondern lediglich hydrolytische Spaltung ein. 1 g der Substanz wurde in einem mit Rückflußkühler versehenem Kolben mit 50 ccm

$99^1/_2\%$ Alkohol übergossen und 3 g Natrium eingetragen, wobei Rotfärbung des Kolbeninhaltes eintrat. Der Alkohol wurde dann mit Wasserdampf verjagt, der Rückstand filtriert und das Filtrat mit Salzsäure versetzt; es entstand ein gelber, flockiger Niederschlag, der abfiltriert und auf Ton gebracht wurde. Das Rohprodukt (0,6 g) wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei sich der Körper in gelbbraunen Blättchen abschied. Er schmolz, nachdem bei 164° ein Erweichen eingetreten war, bei 166—167°. Die Analysenwerte weisen auf die Formel $C_{21}H_{24}O_3$ hin. 0,1220 g Substanz gaben 0,3461 g CO_2 und 0,0855 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{24}O_3$:	Gefunden:
C = 77,73%	77,36%
H = 7,46%	7,79%.

Spaltung des Körpers vom Schmelzpunkte 126°.

Die wiederholt angestellten Versuche eine Spaltung dieses Körpers durch analoge Behandlung wie bei dem Körper vom Schmelzpunkt 154,5° herbeizuführen, führten zu keinem günstigen Resultate, da stets nur spärliche Mengen einer sehr schwer zu reinigenden Säure entstanden.

Kondensation von Dipropylmalonylchlorid mit Anthracen.

Da Anthracen in dem für die Aluminiumchloridsynthese in Frage kommenden Lösungsmittel unlöslich ist, so wurde, um eine innige Mischung des voluminösen Kohlenwasserstoffs mit dem Dipropylmalonylchlorid zu erzielen, von letzterem ein Überschuß angewendet. Eine Mischung von 30 g Dipropylmalonylchlorid und 15 g Anthracen wurde allmählich zu 22 g Aluminiumchlorid gesetzt, wobei sofort Reaktion eintrat. Nach dem Stehen über Nacht wurde in üblicher Weise mit Wasser zersetzt. Hierauf Dampf durch den Kolben geblasen, wobei ein fester, harter schwarzbrauner Kuchen zurückblieb. Das Produkt ließ sich nicht zur Krystallisation bringen. Beim Kochen der Masse mit einem Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol ging ein

Teil in Lösung, während Schmieren zurückblieben, von denen durch Abgießen getrennt wurde. Zu der heißen Lösung wurde nun soviel heißes Wasser gefügt, bis eben ein gelber, flockiger Niederschlag sich auszuscheiden begann. Durch Filtration und Trocknen auf Ton wurden so geringe Mengen eines gelben Pulvers gewonnen, das bei 70° sich zu verändern beginnt, bei 93° schwarz wird und bei 108 bis 109° schmilzt.

0,1345 g Substanz gaben 0,4097 g CO_2 und 0,0810 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{22}O_2$:	Gefunden:
	I.
C = 83,58%	83,08%
H = 6,72%	6,69%

Obgleich also das Produkt durchaus nicht die Kriterien eines reinen Körpers zeigte, auch nicht absolut aschenfrei war, wurde es doch zur Orientierung analysiert. Trotzdem die Werte auf das Vorliegen des erwarteten Indandions deuten, darf ich es aber nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß zwei andere Analysen dieses etwas schwer verbrennlichen Materials zu niedrige Kohlenstoffwerte gaben.

Kondensation von Dipropylmalonylchlorid mit Phenanthren.

17,8 g Phenanthren und 22,4 g Dipropylmalonylchlorid wurden in 70 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und durch 23 g Aluminiumchlorid zur Kondensation gebracht, wobei unter Dunkelbraunfärbung Reaktion eintrat. Nach 20stündigem Stehen wurde mit Eiswasser zersetzt und CS_2, sowie unverändertes Chlorid abgeblasen. Die im Kolben zurückbleibende harzige Masse wurde mit viel Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und das restierende, harzige Produkt im Vakuum bei 19 mm Druck destilliert. Bei 240—245° siedete die Hauptmenge eines rötlich durchscheinenden Öles. Die Destillation wurde bei 255° unterbrochen. Alle Versuche das Destillat zur Krystallisation zu bringen, verliefen ergebnislos, da bei der Destillation

eine teilweise Zersetzung vielleicht infolge zu hoher Temperatur eingetreten zu sein schien. Die Kondensation wurde daher wiederholt und die Destillation diesmal mit einem Teil des Produktes im absoluten Vakuum bei 220—240° vorgenommen; jedoch hatte ich auch hiermit keinen Erfolg, da nur ein harziges Produkt gefaßt werden konnte. Um gesonderte Fraktionen zu erhalten, die vielleicht eher erstarren konnten, wurde ein zweiter Teil des nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibenden Produktes mit Hilfe der Brühlschen Vorlage im Vakuum destilliert und verschiedene Fraktionen aufgefangen. Auch hier scheiterten die Versuche zu einem krystallisierten Produkte zu gelangen. Ein dritter Teil der Masse wurde ohne Destillation mit den verschiedensten Lösungsmitteln behandelt, jedoch auch hier ohne Erfolg. Auch der Versuch einer Sublimation führte nicht zum gewünschten Ziele.

Die Kondensation von Dipropylmalonylchlorid mit Reten führte zu einem harten, in Äther schwer löslichem Produkte, das bei der Behandlung mit den verschiedensten Lösungsmitteln nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Das Produkt schmolz bei 80—82°.

Kondensation von Dipropylmalonylchlorid mit Thiophen.

Eine Lösung von 19 g Thiophen und 50 g Dipropylmalonylchlorid in 90 ccm Schwefelkohlenstoff wurde zu 50 g Aluminiumchlorid allmählich hinzugegeben. Nach kurzer Zeit trat stürmische Reaktion ein, wobei sich der Kolbeninhalt rotbraun färbte. Nach circa 20 Stunden wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt und dann Dampf durch den Kolben geblasen, wobei nur Schwefelkohlenstoff und nicht in Reaktion getretenes Dipropylmalonylchlorid übergingen. Der harzige Kolbenrückstand wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das restierende, schmierige Produkt im Anschützkölbchen unter vermindertem Druck destilliert.

Bei 15 mm Druck ging, bei circa 180° beginnend, bis circa 217° ein grünlichgelbes Öl über (Fraktion I). Die alsdann destillierenden Tropfen zeigten Neigung zum Erstarren. Es wurde daher die Destillation unterbrochen, das Öl aus der Vorlage entfernt und die Destillation wieder fortgesetzt. Bei 15 mm Druck ging zwischen 217—227° (Fraktion II) ein Öl über, das sehr bald fest wurde (Fraktion II).

Zur Entfernung des anhaftenden Öles wurde das Produkt zunächst mit Methylalkohol verrieben und zweimal aus Methylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen Äthylalkohol umkrystallisiert, wobei feine, gelb gefärbte, stark glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 192,5° erhalten wurden (Ausbeute 2 g). Der Körper löst sich leicht in Äther, Aceton, Chloroform, schwer in Benzol, in Methylalkohol schwerer als in Äthylalkohol. Die Analysen sprachen für die Zusammensetzung $C_{17}H_{20}O_2S_2$.

I. 0,2454 g Substanz gaben 0,5700 g CO_2 und 0,140 g H_2O.
II. 0,2493 g „ „ 0,5788 g CO_2 „ 0,1396 g H_2O.
III. 0,2208 g „ „ 0,3174 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{17}H_{20}O_2S_2$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 63,69%	63,34%	63,31%	—
H = 6,29%	6,34%	6,22%	—
S = 20,02%	—	—	19,74%

Die vorliegende Substanz ist also das Dipropyl-dithiophenoyl-methan.

Die Fraktion I. war noch halogenhaltig, es wurde deshalb nochmals Dampf durch dieselbe geblasen, ohne daß es gelang ein völlig halogenfreies Produkt zu erhalten, dann wurde mit Äther aufgenommen und der Ätherrückstand der Vakuumdestillation unterzogen und bei 16 mm zwei Fraktionen, die erste von 140—158°, die zweite von 158—173° aufgesammelt. Die letztere (Hauptfraktion) nochmals bei 25 mm Druck destilliert, ergab unter Vorlauf und Nachlauf bei 158—163° die Hauptmenge. Diese ent-

hielt nunmehr noch Spuren von Halogen. Die Analyse dieser Fraktion lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1496 g Substanz gaben 0,3730 g CO_2 u. 0,1096 g H_2O.
II. 0,2031 g „ „ 0,5063 g CO_2 „ 0,1512 g H_2O.
III. 0,1201 g „ „ 0,2995 g CO_2 „ 0,0905 g H_2O.
IV. 0,4354 g „ „ 0,4706 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{18}OS$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 68,52%	67,98%	68,00%	68,01%
H = 8,63%	8,14%	8,27%	8,37%
			IV.
S = 15,25%	—	—	14,84%

Die Substanz hat also die Zusammensetzung des Dipropyl-thiophenoyl-methan.

Kondensation von Succinylchlorid mit Benzol.

25 g Succinylchlorid, 12,6 g Benzol (molekulare Mengen) wurden in 75 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und bei Gegenwart von 25 g Aluminiumchlorid kondensiert. Nach dem Stehen über Nacht wurde das festgewordene Reaktionsprodukt mit Eiswasser zersetzt. Da Wasserdampf kein flüchtiges Reaktionsprodukt übertrieb, wurde der im Kolben verbleibende Rückstand mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde im Kölbchen nach Anschütz bei 20 mm Druck destilliert, wobei die Hauptmenge bei 220—230° siedete. Das orangrot gefärbte Destillat (6,5 g) wurde zum großen Teil schon in der Vorlage des Kölbchens fest und wurde nach dem Herausschmelzen bald hart und spröde. Aus Methyl- und Äthylalkohol krystallisiert ein weißes Pulver. Dieses wurde abfiltriert und auf Ton gebracht. Der Körper begann bei 105° zu sintern und schmolz bei 113° zu einer klaren Flüssigkeit. Beim nochmaligem Umkrystallisieren aus Ligroïn und Benzol wurde der Körper in schönen, sternförmig vereinigten Nadeln erhalten, die nicht ganz scharf bei 107—108° schmolzen. Nach weiterem Umkry-

stallisieren aus Wasser lag dann der Schmelzpunkt bei 103—105° C.

I. 0,1024 g Substanz gaben 0,2495 g CO_2 und 0,052 g H_2O.
II. 0,1232 g „ „ 0,3025 g CO_2 „ 0,0639 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 67,42%	66,45%	66,95%
H = 5,66%	5,64%	5,76%

Der Körper ist also nicht ganz reine Benzoylpropionsäure und ist leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, schwer in Ligroïn.

Kondensation von Succinylchlorid mit Cymol.

21,6 g Cymol und 25 g Succinylchlorid wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und eine Reaktion durch 25 g Aluminiumchlorid herbeigeführt; dieselbe trat sehr schnell ein und verlief außerordentlich lebhaft. Nachdem sie sich etwas gemäßigt hatte, wurde sie auf weiteren Zusatz von wenigen Grammen Aluminiumchlorid wieder etwas lebhafter. Der schwarzbraune, feste Kolbeninhalt wurde durch Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade zersetzt. Ein Wasserdampfstrom trieb kein flüchtiges Reaktionsprodukt über. Der im Kolben bleibende Rückstand wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers zeigte der Rückstand Neigung zum Erstarren. Hierauf wurde bei 8 mm Druck im Anschützkölbchen destilliert. Die Hauptmenge siedete bei 220—230°. Das Destillat stellt ein hellgelbes, harziges Produkt vor. Dasselbe (7,2 g) wurde mit Benzol in der Kälte digeriert, worauf die Masse krystallinisch wurde und einen weißen Körper abschied. Derselbe wurde abgesaugt, auf Ton gepreßt. Nach dem wiederholten Umkrystallisieren aus Wasser schmolz die Substanz glatt bei 181,5°; sie besaß saure Eigenschaften und konnte als Bernsteinsäure identifiziert werden. Aus dem benzolischen Filtrate des Körpers schied sich nach

3stündigem Stehen ein weißes Produkt ab, das abfiltriert, auf Ton gebracht, hernach aus Alkohol umkrystallisiert und mit Äther nachgewaschen, bei 72—72,5° schmolz. Der Körper bestand aus schönen, weißen Nadeln und hatte ebenfalls saure Eigenschaften. Die gefundenen Analysenwerte deuten auf die Zusammensetzung $C_{14}H_{20}O_4$ hin, es liegt also wahrscheinlich eine um ein Molekül H_2O reichere Cymoylpropionsäure vor.

I. 0,1617 g Substanz gaben 0,3931 g CO_2 u. 0,1063 g H_2O.
II. 0,1496 g „ „ 0,3659 g CO_2 „ 0,1058 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_4$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 66,62%	66,31%	66,70%
H = 7,99%	7,30%	7,86%

Wegen sehr mangelhafter Ausbeute war es leider nicht möglich diesen Körper eingehender zu untersuchen.

Kondensation von Succinylchlorid mit Diphenyl.

24,8 g Diphenyl gelöst in 70 ccm Schwefelkohlenstoff und 25 g Succinylchlorid wurden durch 25 g Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht. Hierbei trat zuerst eine Grün-, bald darauf eine Violettfärbung der Reaktionsmasse ein. Dieselbe wurde beim Zersetzen mit Eiswasser gelb. Hierauf wurde Wasserdampf durch das Reaktionsprodukt geblasen, wobei 4,5 g nicht in Reaktion getretenes Diphenyl übertrieben. Der im Kolben restierende Rückstand war zum Teil in Äther löslich. Ein Teil blieb ungelöst. Der in Äther lösliche Teil zeigte sich bei weiterer Verarbeitung weder destillier- noch sublimierbar. Auch beim Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln wie Chloroform, Benzol und Ligroïn, konnte bloß ein amorphes Produkt erhalten werden, das zwar analysiert wurde, ohne daß es aber gelang, aus den Werten eine chemische Formel abzuleiten.

0,1456 g Substanz gaben 0,3421 g CO_2 und 0,0726 g H_2O.

Gefunden:
C = 64,06%
H = 5,54%

Das Produkt hatte saure Eigenschaften, begann bei 130° zu sintern und schmolz bei 165°.

Der in Äther unlösliche Teil enthielt anorganische Bestandteile und wurde durch Kochen mit verd. Salzsäure davon befreit. Das zurückbleibende Produkt löste sich teilweise in Natronlauge. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich ein weißer, flockiger Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltriert und auf Ton gebracht. Alle Versuche dasselbe umzukrystallisieren waren ergebnislos. Der Körper hat saure Eigenschaften, ist in der Wärme löslich in Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser. Das Produkt wird bei 180° schwarz und schmilzt bei circa 220° unter Zersetzung. Die Analyse des Produktes scheint auf einen Körper der Formel $C_{16}H_{12}O_2$ hinzuweisen.

0,1261 g Substanz gaben 0,3740 g CO_2 und 0,053 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C = 81,32%	80,89%
H = 5,12%	4,67%

Die nach gleicher Methode ausgeführten Kondensationen von Naphtalin und Thiophen mit Succinylchlorid, lieferten nur harte, amorphe Produkte. Die vielen Versuche daraus einen krystallisierten Körper zu erhalten, verliefen resultatlos.

Farbenreaktionen.

Schon minimale Mengen der beschriebenen Kondensationsprodukte von Dipropylmalonylchlorid mit Kohlenwasserstoffen zeigten die bemerkenswerte Eigenschaft sich in konz. Schwefelsäure unter Bildung charakteristischer Farbtöne aufzulösen. Bei längerem Stehen ziehen die Lösungen Feuchtigkeit aus der Luft an und der gelöste Körper wird wieder unverändert ausgefällt.

Kondensationsprodukt mit	Zusammensetzung	Schm.	Farbe mit konz. H_2SO_4	Bemerkungen
Benzol	$C_{15}H_{18}O_2$	—	braungelb	
Cymol	$C_{19}H_{26}O_2$	94,5°	gelbgrün	
Diphenyl	$C_{21}H_{22}O_2$	221,5°	hellgelb	
Acenaphten	$C_{21}H_{22}O_2$	154°	gelb	mit gelbgrüner Fluoreszens
Acenaphten	$C_{21}H_{22}O_2$	126°	orange	
Anthracen	$C_{28}H_{22}O_2$	109°	dunkelviolett	
Reten	—	80–82°	hellrot	
Acenaphtindandionsäure	$C_{21}H_{24}O_3$	167°	gelbgrün	mit starker gelbgrüner Fluoreszens

Einwirkung von Dipropylmalonylchlorid auf Benzalsemikarbazon.

1,4 g Benzalsemikarbazon und 5 g Dipropylmalonylchlorid wirkten schon nach gelindem Erwärmen außerordentlich heftig unter starker Salzsäureentwicklung auf einander ein und es bildete sich eine gelbe Flüssigkeit. Dieselbe schied nach kurzem Stehen einen weißen, krystallinischen Körper ab. Dieser wurde abgesaugt und auf Ton gebracht. Ausbeute 2 g.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen Äthylalkohol wurde ein Stoff erhalten, der aus mikroskopischen Säulen bestand, die bei 189° schmolzen. Die Analysenwerte entsprechen der Formel $C_{18}H_{28}O_4N_2$.

I. 0,1112 g Substanz gaben 0,2634 g CO_2 und 0,0855 g H_2O.
II. 0,1876 g „ „ 0,4414 g CO_2 „ 0,1449 g H_2O.
III. 0,2950 g „ „ bei 18° C und 764 mm Druck 20,8 ccm Stickstoff.
IV. 0,2159 g „ „ bei 17° C und 763 mm Druck 15,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{18}H_{28}O_4N_2$:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 64,25%	64,62%	64,16%	—	—
H = 8,39%	8,54%	8,58%	—	—
N = 8,35%			8,19%	8,20%

Spaltung von $C_{18}H_{28}O_4N_2$ mit Kali.

0,6 g Substanz wurden mit festem Kali im Reagensglase vorsichtig zusammengeschmolzen, wobei nach einigen Minuten Reaktion eintrat und der Gefäßinhalt momentan erstarrte. Die Schmelze wurde mit Wasser digeriert und vom unlöslichen Teil abfiltriert. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet das Filtrat einen weißen, krystallinischen Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Ton bei 208° schmolz. Der Versuch wurde öfters wiederholt, um zur Analyse ausreichendes Material zu sammeln, die folgende Zahlen lieferte und die Aufnahme eines Moleküls Wasser erkennen ließ.

0,1021 g Substanz gaben 0,2255 g CO_2 und 0,080 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5N_2$:	Gefunden:
C = 60,96%	60,24%
H = 8,54%	8,71%

Der Körper war sehr schwer verbrennlich.

Einwirkung von Dipropylmalonylchlorid auf Acetamid.

Beim Erwärmen von 7 g Acetamid mit 10 g Dipropylmalonylchlorid trat nach kurzer Zeit heftige Reaktion ein. Das halbfeste Rohprodukt schmolz, aus Alkohol umkrystallisiert bei 121,5° und stellt unter dem Mikroskop angesehen schöne, weiße Nadeln dar.

Die Analyse des in Wasser spielend leicht löslichen Körpers wies auf das Chlorhydrat des Acetamids hin.

0,1126 g Substanz gaben
bei 17° C und 759 mm Druck 17,9 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(CH_3CONH_2)_2.HCl$:	Gefunden:
N = 18,17%	18,43%

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dipropylmalonylchlorid.

Eine Lösung von 6 g Dipropylmalonylchlorid in 25 ccm Benzol wurde in kleinen Portionen mit einer Mischung von 3 g Phenylhydrazin in 25 ccm Benzol unter Kühlung versetzt. Der sich abscheidende, gelblich weiße Krystallbrei wurde abgesaugt, auf Ton getrocknet und hierauf mit Wasser digeriert, um salzsaures Phenylhydrazin in Lösung zu bringen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich der Körper krystallinisch ab; unter dem Mikroskop betrachtet, bestand er aus schönen zu Drusen vereinigten Spießen, die bei 216—217° nach kurzem, vorherigem Sintern bei 215° schmolzen.

0,1016 g Substanz gaben bei 21° C und 752 mm Druck 13,6 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{21}H_{28}O_2N_4$:	Gefunden:
N = 15,25%	15,08%

Einwirkung von Phosgen auf Dipropylmalonylphenylhydrazid.

2 g Dipropylmalonylphenylhydrazid wurden mit einer Lösung von Phosgen in Toluol im Einschlußrohr 2—3 Stunden bei 100° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand aus einer dunkelbraunen, öligen Flüssigkeit, die nach dem Verdunsten des Toluols krystallinisch erstarrte. Aus Eisessig krystallisiert der Körper in mikroskopisch zu Sternen vereinigten Spießen, die den Schmelzpunkt 157—158,5° zeigten. Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz entsprach der Formel $C_{23}H_{24}O_4N_4$.

0,1011 g Substanz gaben bei 22° und 754 mm Druck 12,14 ccm N.

Berechnet für $C_{23}H_{24}O_4N_4$:	Gefunden:
N = 13,37%	13,50%.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M. ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Freund für die mir erteilten Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Gern ergreife ich auch die Gelegenheit Herrn Dr. Fleischer für die mir in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung bestens zu danken.